セリア安定化ジルコニアセラミックスの内部摩擦[†]

小澤 正 邦* 伊藤 高 哉** 土屋 憲 治***

Internal Friction of Some Ceria Stabilized Zirconia Ceramics

by

Masakuni OZAWA*, Takaya ITO** and Kenji TUCHIYA***

The internal friction of some ceria stabilized zirconia ceramics were measured in the temperature range of 30-450°C in air using two method, piezoelectric resonance method and forced torsion method. The internal friction was observed for 12%CeO₂ doped ZrO₂ which was reduced in flowing hydrogen. The doping of CeO₂ to cubic ZrO₂-Y₂O₃ suppressed the amplitude of internal friction. The result suggested the lowering effect of CeO₂ to the mobility of oxygen in cubic Y₂O₃-doped zirconia ceramics.

Key words: Internal friction, Zirconia, Ceria, Oxygen vacancy, Mechanical loss

1 緒 言

ジルコニアはイオン伝導性にすぐれセンサーや燃料電池固体電解質材料として実用に供されている。燃料電池への応用では近年、低温作動化が求められており、ジルコニア以外にもセリアやランタンガレートなどが有力である。ランタンガレートではその強度が問題とされ、またセリア系ではその還元雰囲気での状態変化が問題視されている。セリアを還元雰囲気にとすると、セリア中のセリウムイオンが4価から3価に還元され電子伝導性が出現し有効な電力が得られない。この対策案としてセリア表面をジルコニアで被覆することが検討されている。しかし、高温で両者の複合平板を加熱すると、イオン伝導性が低くなるとされており複合系の開発の障害となっている。^{1)~2)}セリア-ジルコニア系セラミックスは、このような重要な応用上の研究が進んでいるが、イオン伝導で問題となるような酸素自身の可動性や素過程について追求した研究例は非常に少ない。金属材料では弾性測定における損失分である内部摩擦測定から、鉄鋼中の炭素の拡散や水素貯蔵合金の水素移動など、内部摩擦測定と原子移動に関する研究例がある。セラミックスではガラス内欠陥の同定のほかに、この方法を可動イオンの測定や素過程解析に用いることは少ないが、ジルコニアではその応用の重要性からイットリア添加系を中心に比較的多くの研究報告がある。^{5)~13)}本研究ではセリア-ジルコニア系セラミックスの内部摩擦測定を行った。いくつかのセリア添加ジルコニアの内部摩擦についてそのセリア添加による変化を検討した。

2 実験方法

2・1 試料の作製

ZrO₂にCeO₂を含む焼結体の作製には、東ソー製

12%CeO₂添加ZrO₂の粉末を用いて、焼結助剤を添加せず、ワックスをトルエンに溶かし少量加えて加圧プレス成形し、600°Cで3時間脱脂後、1600°Cで5時間焼結した。焼結体を3×3×30mmに加工した。Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}およびこれに20%CeO₂を含む試料Zr_{0.6}Ce_{0.2}Y_{0.2}O_{1.9}については、まず中和共沈法にて原料粉末を作製した。オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸イットリウム、硝酸セリウムの特級試薬（和光純薬）を所定量秤量し、金属成分濃度合計0.5Nの水溶液に対して、過剰のアンモニア水を加えて沈殿させた。ろ過後、十分洗浄し、120°Cで乾燥、600°Cで仮焼後粉碎し、さらに900°Cで3時間焼成して粉碎し、75μmのふるい下粉末を原料粉末とした。焼結助剤を用いずに、粉末に対してワックスをトルエンに溶かし少量加え、加圧プレス成形し、600°Cで3時間脱脂後、1650°Cで5時間焼結した。焼結体を3×0.7×30mmに加工した。

粉末X線回折装置Rint 2000（株式会社リガク）を使用し、CuKα線、40kV-40mAの測定条件で測定を行い各試料の生成相を調べた。

2・2 内部摩擦測定

試料の内部摩擦を圧電複合振動子法および強制ねじり振動法により測定した。圧電複合振動子法装置は自作装置であり、インピーダンスアナライザHP4192Aおよび制御用PCとインターフェース、電気炉、試料セルよりなる。本装置の原理等は他の文献に述べているが、³⁾簡単に説明すると、水晶振動子などの圧電振動子に試料を付け、その共振状態をインピーダンスアナライザーで観測することにより内部摩擦（機械的Q値）を測定する。本系では、固有周波数90kHz程度の水晶振動子を励振検出素子として使い室温から450°Cまで測定した。強制ねじり

[†] 原稿受理 平成19年8月21日 Received Aug. 21, 2007 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 名古屋工業大学大学院セラミックス基盤工学研究センター 〒507-0071 多治見市旭ヶ丘, Ceramic Res. Laboratory, Graduate school, Nagoya Inst. of Tech., Asahigaoka, Tajimi, 507-0071

** 名古屋工業大学材料工学科 〒507-0071 多治見市旭ヶ丘, Dept. of Material Eng., Nagoya Inst. of Tech., Asahigaoka, Tajimi, 507-0071

*** 名古屋工業大学大学院物質工学専攻 〒507-0071 多治見市旭ヶ丘, Material Sci. and Eng., Nagoya Inst. of Tech., Asahigaoka, Tajimi, 507-0071

振動法装置にはレオロジー社製 MR500 ベースの粘弾性測定装置を用い、加熱セルをセラミックスに合うように改良した。平板試料のねじり角を一定として、各周波数のねじり角（歪）とトルク（応力）変化のデータを時間に対して得てその位相差を測定し内部摩擦を求めた。周波数は 0.09Hz から 9.5Hz、一定温度で 5 分間程度保持する間に測定を行い、温度は室温から 400℃の間で変化させた。

測定に供した試料は、 $\text{Zr}_{0.88}\text{Ce}_{0.12}\text{O}_2$ 、およびこれを 1000℃ 1h で水素中還元した試料、また $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ およびこれに 20% CeO_2 を ZrO_2 に対して置換した $\text{Zr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ である。おもに、前 2 者については、還元によるセリウムの変化の効果、すなわち酸素欠陥の生成の効果を調べるためにおこなった。また、後 2 者は、同一欠陥量を含むジルコニアにおけるジルコニウムとセリウムの置換効果を調べるために行った。これらによって、ジルコニアへ中のセリア添加の効果について検討した。

2・3 緩和ピークの分析

内部摩擦ピークの分析にはピークの温度に依存した形状を利用した。今回は主として一定周波数で温度変化によって得られた内部摩擦データを測定したためである。内部摩擦の原因が鉄鋼中炭素等のように原子もしくは点欠陥の熱活性化型緩和によるとする扱いにより緩和時間のアレニウス型依存性を導入した。⁴⁾式 (1) は、内部摩擦 $\tan\delta$ と角周波数 ω ($=2\pi f$, f は測定周波数)、緩和時間 τ 、緩和強度 δ_s の関係である。式 (2) では熱活性化過程の緩和時間の温度依存性を示しており、 E が活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。(1) と (2) からピーク形状の温度依存性を表すことができ、これをフィットして各パラメータを求めた。活性化エネルギーの値は、各周波数における温度変化の測定結果を得た後、それぞれのデータから得られるピーク温度と測定周波数からなるアレニウス型の関係から求めた。観測されるピーク形状は、このようにして実験的に求めた活性化エネルギーを用いた場合よりも幅広となり、緩和時間には分布があると考えられたが、本稿ではこの議論については省略した。明らかにピーク温度が離れており 2 つ以上のピークが重畳すると考えられる場合は、複数のピークの同時フィット操作により測定データを分析した。

$$\tan\delta = \delta_s \cdot \frac{\tau\omega}{1 + \tau^2\omega^2} \quad (1)$$

$$\tau = \tau_0 \exp(E/RT) \quad (2)$$

3 結 果

3・1 ZrO_2 への CeO_2 の影響と欠陥生成

Fig. 1 に圧電複合振動子法によって約 90kHz で測定した $\text{Zr}_{0.88}\text{Ce}_{0.12}\text{O}_2$ およびこれを 1000℃ で水素気流中で還元した試料の内部摩擦の温度変化を示す。 $\text{Zr}_{0.88}\text{Ce}_{0.12}\text{O}_2$ では、内部摩擦はきわめて小さく 10^{-3} 以下であるのに対して、還元試料では、 10^{-2} 程度の内部摩擦が 400℃ 付近で観測された。温度上昇にともなうバックグラウンド上昇として観測される成分と 300 から 350℃ 付近できわめて小さなピークとして観測される成分があることがわかる。

Fig. 1 Internal friction of $\text{Zr}_{0.88}\text{Ce}_{0.12}\text{O}_2$ (●) and the same sample subjected to heat treatment at 1000℃ in flowing hydrogen gas (○).

ピークについては特定の緩和モードの発生を示唆するが、温度とともに増加する分についてはこれが高温での緩和かその他の効果によるかは不明である。

XRD によれば、試料はともに正方晶ジルコニアで副次相はないが、還元後の試料では格子体積の増加がみられた。また、同じ試料の還元前後では還元による重量減少が観測された。したがって、焼結時には通常の高酸化状態のセリアであるが、還元されるとイオン半径の大きい 3 価となり酸素欠陥が生成すると考えられる。セリア安定化ジルコニアの空气中焼成後の試料ではセリウムが 4 価のまま内部摩擦はきわめて弱くしか観測されなかったと考えられる。一方、これを還元すると、格子内に外因性の酸素欠陥を生じた状態において内部摩擦があらわれた。結晶の点欠陥によって内部摩擦を生ずることは理論的に説明されている。⁴⁾実験結果は、セリア安定化ジルコニアの内部摩擦が、セリウムの価数変化で生じる酸素欠陥の寄与によることを直接的に示すものである。

3・2 $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ への CeO_2 の影響

イットリア添加ジルコニアに複雑な内部摩擦が観測されることは複数の研究者による報告がある。^{5)~12)}少量のイットリアを含む正方晶ジルコニアの内部摩擦は、初期の研究ではその原因がドメイン移動による損失とされたが、⁵⁾その後の研究により酸素欠陥による緩和ピークであることがわかった。⁶⁾また、イオン伝導性にすぐれる添加組成域 (8mol% Y_2O_3 付近) 立方晶相でも内部摩擦が観測されるが、そのピーク形状は複雑である。^{7)~10), 13)}単結晶を用いた研究でも焼結体と同様に 2 つ以上のピークが観測され、この内部摩擦が粒界に依存しない現象でかつ単純なサイト間移動では説明できないことが議論されている。^{8)~12)}

Fig. 2 に、3.2Hz で測定した $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 焼結体の内部摩擦の温度変化を示す。焼結助剤を用いずに作製した試料中にガラス相や結晶性の副次相はなく、結晶相は立方晶ジルコニアのみであった。内部摩擦は 2 つのピークから成っていた。さらに同一試料の 0.15Hz と 9.5Hz で測定

Fig. 2 Internal friction of $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ at 3.2Hz. Fig. 3 Internal friction of $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ at 0.15Hz (●) and 9.5Hz (○).

した内部摩擦ピークデータを Fig. 3 に比較して示した。2つのピークがあるが、各ピークが異なる温度依存性を示すため、周波数上昇にともない全体に高温側にシフトしながらも、測定周波数によってわずかに形状が異なる。2つのピークを分離しそれぞれの内部摩擦について、0.15, 0.32, 3.2, 9.5Hzの測定周波数とピーク温度の結果から活性化エネルギーを求めた。低温ピークで $120 \pm 16 \text{ kJ/mol}$ 、高温ピークで $220 \pm 20 \text{ kJ/mol}$ であった。

Fig. 4 に $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ の ZrO_2 に代えて 20% CeO_2 を添加した $\text{Zr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ の内部摩擦を周波数 0.09Hz と 3.2Hz での測定結果を示した。結晶相は蛍石型（ジルコニア）立方晶のみであり本組成範囲では固溶体が形成されている。内部摩擦はほぼ1つとなりその強度も $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ における低温ピークにほぼ同じであった。0.09, 0.32, 3.2, 9.5Hzの測定周波数とピーク温度の結果から活性化エネルギーを測定したところ、 $103 \pm 15 \text{ kJ/mol}$ であった。これはセリア無添加試料での低温ピークがそのまま残存し、似た緩和過程があるとする妥当なものである。特徴的なことは、同じ立方晶 $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ には高温側ピークとしてあらわれた大きな内部摩擦が、観測されなくなっ

Fig. 4 Internal friction of $\text{Zr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ at 0.09Hz (●) and 3.2Hz (○).

た点である。立方晶の $\text{Zr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ で酸素欠陥を介する1種類の緩和のみが起こっている。このようにセリアの添加効果は顕著であり、4分の1のジルコニウムをセリウムが置換することで局所構造の変化があることを示唆する。

4 考 察

ジルコニアへのセリア添加効果について、本実験では2つのことが明らかになった。まず、セリアがジルコニアとは違い酸化状態の異なる3価と4価のセリウムイオンをとりうることから、酸素欠陥（異種価数をもつ陽イオンドープによる外因性格子欠陥）と内部摩擦の関係を直接調べることができた。すなわち、セリア安定化ジルコニアで、還元処理された試料の内部摩擦が観測されるが、大気中焼成試料ではそのようなセリアの効果は認められず内部摩擦は観測されない。したがって、内部摩擦へのセリアの効果としては、セリウム自体の移動や緩和がおこるのではなく、ジルコニアが酸素欠陥を含むときにおいて内部摩擦が発生する。

次に、あらかじめ一定量の酸素欠陥を含む $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ では複雑な内部摩擦ピークが観測されるが、セリアを添加すると内部摩擦強度が減少する。これまでの研究によると、この組成のジルコニアでは、低温側ピークは隣接サイト間緩和に相当するとされる。高温側ピークは完全に解明されていないが、単結晶の実験からは長距離移動に関係した緩和であるとの議論がなされている。^{7), 9), 12)} 本研究で、活性化エネルギーから判断して、セリア添加によって高温側ピークがほぼ消滅することがわかった。上記のように内部摩擦は酸素欠陥を介する緩和であり、セリア添加の効果として特定の酸素（欠陥）の移動をしにくくしていることは明らかである。緩和が点欠陥周辺の局所的な対称性の変化をとともう場合、緩和する化学種を含む局所の錯体（配位多面体）の弾性応答として内部摩擦を理解する必要がある。結晶の方位依存性からは、緩和による局所対称性の変化を解析でき、移動する方向（サイト間緩和の結晶軸依存性）がわかる。^{9)~12)} 本実験で、高温側ピークは、活性化エネルギーも大きく、単純な隣

接サイト間移動ではなく比較的長距離の移動に関係する緩和であると考えられるため、セリア添加の影響がこの緩和について選択的にみられたことに特徴である。セリウムのイオン半径がジルコニウムより大きいためセリアのドーピングにより結晶格子内に局所的に歪が生ずる。ドーピングされたセリウムイオン周辺ではイオン間の接近が起こり、さらにカチオン間の接近にともなう酸素移動（欠陥と酸素の緩和）のポテンシャルは高くなるはずである。セリウムに隣接した付近では欠陥の安定化ポテンシャルが変わり、ジルコニウムと混在して、結晶格子内に不均一なポテンシャルの分布が生ずることが推定される。本研究での同量の酸素欠陥を含む $Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$ と $Zr_{0.6}Ce_{0.2}Y_{0.2}O_{1.9}$ の相違は、現在のところ考えられている長距離移動を反映するような緩和過程がセリア添加によって失われたことを示唆する。すなわち、酸素欠陥周辺にドーピングされたセリウムが結晶中に不均一なポテンシャルを生じさせると、酸素欠陥を介した特定の酸素移動過程（長距離移動）を阻害することが考えられるのである。本研究では、このような結晶内の動的現象の素過程への影響、つまり局所的なセリウムドーピング効果が、内部摩擦の結果によって実験的に示唆されている。

5 総 括

ジルコニアへのセリア添加効果について研究し、以下の結論を得た。

(1) セリア安定化ジルコニアで還元処理された試料の内部摩擦が観測されるが、大気中焼成試料では観測されない。内部摩擦へのセリアの効果としてはセリウム自体の移動や緩和がおこるのではなく、ジルコニアが酸素欠陥を含むときにおいて内部摩擦が発生する。

(2) 同じ量の酸素欠陥を含む $Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$ と $Zr_{0.6}Ce_{0.2}Y_{0.2}O_{1.9}$ の内部摩擦測定を行い、セリア添加により高温側ピークが消失することがわかった。セリア添加効果として、ある種の酸素（欠陥）の移動をしにくくすることを示す結果を得た。結晶内酸素緩和の動的現象の素過程について、内部摩擦の結果から考察することが有効である。

本研究は文部科学省平成 19 年度科学研究費補助 No.19560676 を受けて行われた。

参 考 文 献

- 1) T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, T. Kawada, J. Van Herle and K. Sasaki, "Ceria-zirconia composite electrolyte for solid oxide fuel cells", *Journal of Electroceramics* Vol.1, No.2, pp.155-164 (1997).
- 2) R. F. Reidy and G. Simkovich, "Electrical conductivity and point defect behavior in ceria-stabilized zirconia", *Solid State Ionics*, Vol.62, No.1-2, pp.85-97 (1993).

- 3) M. Ozawa, M. Inagaki and S. Suzuki, "LiNbO₃ composite oscillator for internal friction and modulus measurement at elevated temperature", *Review of Scientific Instruments*, Vol.67, No.6, pp.2419-2420 (1996).
- 4) A. S. Nowick and B. S. Berry, "Anelastic relaxation in crystalline solids" (1972) Academic Press, New York.
- 5) M. Shimada, K. Matsushita, S. Kuratani, T. Okamoto, M. Koizumi, K. Tsukuma and T. Tsukidate, "Temperature dependence of Young's modulus and internal friction in alumina, silicon nitride, and partially stabilized zirconia ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.67, No.2, pp.C23-C24. (1984).
- 6) M. Weller and H. Schubert, "Internal friction, dielectric loss, and ionic conductivity of tetragonal zirconia-3% yttria (Y-TZP)", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.69, No.7, pp.573-577 (1986).
- 7) J. Kondoh, S. Kikuchi, Y. Tomii and Y. Ito, "Effect of aging on yttria-stabilized zirconia -A study of the effect of local structures on conductivity", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.145, No.5, pp.1550-1560 (1998).
- 8) A. Lakki, R. Herzog, R. M. Weller, H. Schubert, C. Reetz, O. Gorke, M. Kilo and G. Borchardt, "Mechanical loss, creep, diffusion and ionic conductivity of ZrO₂-8 mol%Y₂O₃ polycrystals", *Journal of European Ceramic Society*, Vol.20, No.3, pp.285-296 (2000).
- 9) M. Ohta, K. Kirimoto, K. Nobugai, J. K. Wigmore and T. Miyasato, "Localized relaxation in stabilized zirconia", *Physica B: Condensed Matter*, Vol.316-317, pp.427-429 (2002).
- 10) M. Ozawa and H. Hasegawa, "Internal friction of 9.4 mol% yttria-zirconia cubic single crystal", *Journal of Materials Science Letters*, Vol.12, No.20, pp.1625-1626 (1993).
- 11) M. Ozawa and H. Hasegawa, "Mechanical relaxation of 4wt% Y₂O₃-ZrO₂ crystal", *Journal of Materials Science*, Vol.29, pp.380-383 (1994).
- 12) Y. Okada, M. Matsuzawa and S. Horibe, "Crystal orientation dependence of anelastic relaxation in 8Y-fully stabilized zirconia", *Journal of Materials Science*, Vol.42, No.14, pp.5551-5555 (2007).
- 13) M. Weller, R. Herzog, Kilo, Borchardt, S. Weber and S. Scherrer, "Oxygen mobility in yttria-doped zirconia studied by internal friction, electrical conductivity and tracer diffusion experiments", *Solid State Ionics*, Vol.175, No.1-4, pp.409-413 (2004).